

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-37509

⑮ Int.Cl.⁴

H 01 B 3/44
C 08 K 9/06
C 08 L 23/02
H 01 B 7/34

識別記号

CAE
KFU

庁内整理番号

Z-8222-5E

6609-4J

B-7435-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

⑯ 特 願 昭61-182301

⑰ 出 願 昭61(1986)8月1日

⑱ 発 明 者 山 本 康 彰 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
⑱ 発 明 者 反 町 正 美 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
⑱ 発 明 者 柳 生 秀 樹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
⑲ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 薄田 利幸

明 細 容

1. 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対してアルキルアルコキシシランで表面処理した平均粒径0.2 μ m以下の水酸化アルミニウムを50~500重量部含有することを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物、特に、電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料への適用に好適な難燃性電気絶縁組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料としては電気絶縁性に優れたポリオレフィンが多く用いられてきている。最近の趨勢として原子力発電所用電線・ケーブル、車両用電線および屋内・屋内配線用電線等に難燃性が強く要望されるようにな

ってきた。

ポリオレフィンを難燃化する方法としてはハロゲン含有化合物、りん含有化合物等を混和する方法が一般に採用されてきている。しかし、これらは燃焼時多量の煙を発生し、機器への腐食性、人体への有害性等が問題になっている。特に、最近では安全面からこの様なハロゲン系ガスを発生しないことが要望されるようになってきている。

この様な情勢を踏まえ、発煙性、有毒性の非常に少ない無機系難燃剤が注目されるようになってきた。なかでも、水酸化アルミニウムは最も代表的な無機系難燃剤である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、難燃性を付与するためには水酸化アルミニウムを多量加える必要があり、その結果、得られる絶縁体やシースの引張特性や耐水性の低下を招くという問題がある。

本発明は上記に基いてなされたものであり、難燃性を付与できると共に優れた引張特性および耐水性を有し、しかも有毒なハロゲン系ガスを発生

しない難燃性電気絶縁組成物の提供を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の難燃性電気絶縁組成物は、ポリオレフィン100重量部に対してアルキルアルコキシシランで表面処理した平均粒径0.2 μ m以下の水酸化アルミニウムを50～500重量部含有することを特徴とするものである。

本発明において、ポリオレフィンとしては、エチレンプロピレンコポリマ、エチレンプロピレンジエンターポリマ、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニルコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンブテンコポリマ、エチレンブレンジエンターポリマといったものがあげられ、これらは単独使用または2種以上の併用が可能である。

本発明では、ポリオレフィンに混入する難燃剤として水酸化アルミニウムを使用するが、ポリオレフィンへの分散性および耐水性を改善するために $R_1Si(OR_2)_3$ [R_1 :アルキル基または

サイド、3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンに代表される有機過酸化物が適切であり、これに架橋助剤として、硫黄、エチレンジメタアクリレート、ジアリルフタレート、p-キノンジオキシム等を併用してもよい。また、電子線等の電離性放射線による架橋の場合は、架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメリテート、トリアリルイソシアヌレート等の反応性のモノマを添加するのが一般的である。さらに、ビニルトリメトキシシランに代表されるシリコン化合物をポリオレフィンにグラフトあるいは共重合させ、水分の存在下で架橋することも可能である。酸化防止剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ヒンダートフェノール等のフェノール系酸化防止剤があげられる。

〔実施例〕

第1表に示すような配合にしたがって各種成分

フェニル基、 R_2 :アルキル基またはフェニル基]で表されるアルキルアルコキシシランで表面処理したものを使用する必要がある。アルキルアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等があげられる。アルキルアルコキシシランで表面処理した水酸化アルミニウムは平均粒径が0.2 μ m以下のものを使用する必要があり、これを越えるものは引張特性の大幅な低下を伴う。下限は特に規定しないが、0.01 μ m以上のものが一般的である。水酸化アルミニウムの含有量は、ポリオレフィン100重量部に対して50～500重量部の範囲とする必要があり、50重量部未満では目的とする難燃性を付与できず、500重量部を越えると加工性が著しく低下して押出成形が困難になる。

本発明においては、上記成分に加えて架橋剤、酸化防止剤、滑剤、軟化剤、分散剤等を適宜添加してもよい。架橋剤としては、ジクミルパーオキ

を100℃に保持された6インチロールに投入してロール混練を行い、混練後120℃に保持された40m/m押出機(L/D=25)を用い、外径2.0mmの銅線上に厚さ1.0mmに押出被覆して絶縁電線を作製した(実施例5,6)。実施例1～4および比較例1～3については押出被覆に続いて13kg/cm²の水蒸気雰囲気中に3分間保持して架橋することにより架橋絶縁電線を作製した。

各例で作製した絶縁電線についての評価結果は第1表の下欄に示した通りである。

評価は次に基いて行った。

分散性: ロール混練後1mm厚さにシート出しし、20倍の顕微鏡により観察した。

難燃性: JISC3004に基き水平に保った電線をバーナーで燃焼後1分以内に消えれば合格であり、1分以上燃えるものは不合格である。

引張特性: 電線から銅線を引き抜き、20℃の恒温室に1日放置した後ショッパ型引張試験機により引張速度500mm/minで測定した。

耐水性: 各試料を80℃で24時間乾燥し、その

後75℃の水中に浸漬して1か月放置した後の
絶縁抵抗を測定することにより評価した。

第 1 表

(配合量単位は重量部)

項 目	例	実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
成 分	エチレンプロピレンコポリマ * 1	100	100	100				100	100	100
	エチレンプロピレンターポリマ * 2				100					
	エチレン酢酸ビニルコポリマ * 3					100				
	エチレンエチルアクリレートコポリマ * 4						100			
	ジクミルパーオキサイド	3	3	3	3			3	3	3
	水酸化アルミニウム * 5	100	200			100		10	700	
	水酸化アルミニウム * 6			150	130		120			
	水酸化アルミニウム * 7									150
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評 価 結 果	4, 4'-チオビス-(6-第3-ブチル-4-メチルフェノール)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	分散性	良	良	良	良	良	良	良	良	悪
	難燃性 (JIS水平)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	-	合格
	引張強さ (kg/mm ²)	1.41	1.14	1.29	1.35	1.21	1.11	1.72	-	0.60
	伸び (%)	450	350	380	390	350	330	590	-	490
	耐水性 (絶縁抵抗) (MΩ-km)	3100	1600	2100	2700	1000	1300	4600	-	1 >

* 1 ムーニ粘度ML₁₊₄(100℃) 40、エチレン量70mol%、プロピレン量30mol%

* 2 ムーニ粘度ML₁₊₄(100℃) 35、エチレン量70mol%、プロピレン量29mol%、エチリデンノルブネン量1mol%

* 3 メルトインデックス(190℃) 1.5、酢酸ビニル含有量20重量%

* 4 メルトインデックス(190℃) 1.5、エチルアクリレート含有量19重量%

* 5 平均粒径0.05μm、メチルトリエトキシシラン処理

* 6 平均粒径0.1μm、フェニルトリエトキシシラン処理

* 7 平均粒径3μm、無処理

第1表からも明らかな通り、本発明に係わる実施例1～6ではいずれも難燃性に合格し、分散性が良好で、引張特性に優れ、しかも1か月浸漬後も良好な絶縁抵抗を示す。これに対し水酸化アルミニウムの含有量が規定値以下の比較例1では難燃性が不合格であり、規定値以上の比較例2では押出性が悪く成形不可能であった。また、水酸化アルミニウムの平均粒径が規定値を越えるとともに無処理の比較例3では、分散性、引張強さ、耐水性のいずれにおいても劣るものである。

〔発明の効果〕

以上説明してきた通り、本発明は難燃剤としてアルキルアルコキシシランで表面処理した平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の水酸化アルミニウムを用いたものであり、良好な引張特性および耐水性を維持しながら難燃性を付与でき、しかも燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない電気絶縁物を得られるようになる。

代理人 弁理士 薄 田 利 幸



③特開昭 6 3 - 3 7 5 0 9 号 (日立電線)

1/1 WPAT · (C) Derwent

AN - 1988-087348 [13]

XA - C1988-039207

XP - N1988-065775

TI - Combustion resistant electric insulating material - comprises polyolefin and aluminium hydroxide surface treated with alkyl alkoxy-silane

DC - A18 A89 L03 X12

PA - (HITD) HITACHI CABLE LTD

NP - 1

NC - 1

PN - ***JP63037509*** A 19880218 DW1988-13 4p *

AP: 1986JP-0182301 19860801

PR - 1986JP-0182301 19860801

IC - C08K-007/34 C08K-009/06 C08L-023/02 H01B-003/44

AB - JP63037509 A

Material comprises 100 wt. pts. of polyolefin and 50-500 pts. wt. of Al hydroxide of 0.2 micro-m or less average particle size, the surface of which is treated with alkyl alkoxysilane.

- Specifically the polyolefin comprises e.g. ethylene-propylene copolymer, polyethylene, ethylene-vinylacetate copolymer or ethylene-ethylacrylate copolymer. The alkyl alkoxysilane comprises e.g. methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl triisopropoxysilane or phenyl trimethoxysilane.
- USE/ADVANTAGE - The material is used for insulating material or sheath material of wires, cables, etc. Tensile strength and water-proof property of the combustion resistant insulating material are improved. No poisonous halogen gases are generated when it burns.
- In an example, (1) 100 wt. pts. of ethylene-propylene copolymer, 100 wt. pts. of Al hydroxide, 3 wt. pts. of dicumyl peroxide, 5 wt. pts. of Zn bloom, 0.5 wt. pts. of stearic acid, and 0.5 wt. pts. of 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol) were used for prepn. of the material. The tensile strength was 1.41 kg/mm², the elongation was at 450%, and the water proof property expressed with insulating resistance was 3100 M ohm-km compared to 0.60 kg/mm², 490%, and less

than 1 M ohm·km respectively, of the material using Al hydroxide
without surface treatment. (0/0)

MC - CPI: A04-G01B A08-F A08-M01D A08-R A12-E02A L03-A01B

- EPI: X12-D03C X12-E02B

UP - 1988-13